

Requested Patent: JP61281116A  
Title: CONTACT LENS MATERIAL ;  
Abstracted Patent: JP61281116 ;  
Publication Date: 1986-12-11 ;  
Inventor(s): MIZUTANI YUTAKA; others: 02 ;  
Applicant(s): NIPPON CONTACT LENS:KK ;  
Application Number: JP19850122540 19850607 ;  
Priority Number(s): ;  
IPC Classification: C08F299/08; G02C7/04 ;  
Equivalents: JP1017129B, JP1536461C ;

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled material, obtained by copolymerizing a specific organosiloxane with a specific alcohol and fluoroalkyl alcohol ester of methacrylic acid, etc., having improved oxygen permeability and hydrophilicity, usable continuously for a long period and readily handleable.

CONSTITUTION: A material obtained by copolymerizing an organosiloxane expressed by formula I [Y1-Y5 are 1-5C alkyl, aromatic group, formula II (R3 is H or 1-5C alkyl; p is an integer 1-5), etc.; X is formula II (R2 is H or CH3); R1 and R1" are 1-5C alkyl, aromatic group, etc.; R1' is 1-5C alkyl, aromatic group, etc.; l, l', m and m' are integers 0-10; n is an integer 1-10] with a polyhydric alcohol ester of (meth)acrylic acid, itaconic acid, etc., and/or a 1-20F fluoroalcohol ester of (meth)acrylic acid, itaconic acid, etc.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-281116

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和61年(1986)12月11日

C 08 F 299/08  
G 02 C 7/04

6714-4J  
7915-2H

審査請求 有 発明の数 1 (全15頁)

⑤④発明の名称      コンタクトレンズ材料

②特 願 昭60-122540

②出 願 昭60(1985)6月7日

⑦發明者 水谷 豊 名古屋市中区錦3-9-13

⑫発 明 者 原 田 達 夫 名古屋市千種区田代町瓶杵 1-165 ユニープル第二星ヶ  
丘 A-305

明者棚橋直勝 岐阜県本巣郡米貫町郡府88番地

⑦出 願 人 株式会社日本コンタクトレンズ 名古屋市中川区好本町3丁目10

⑦④代 理 人 弁理士 宇高 克己

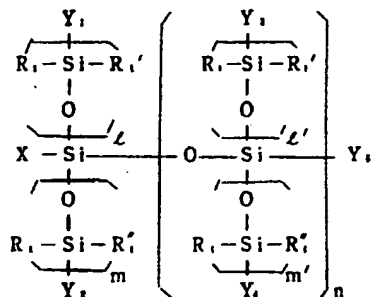
明細書

## 1. 発明の名称

## コンタクトレンズ材料

## 2. 特許請求の範囲

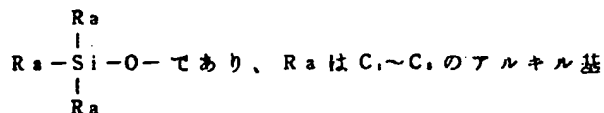
### 一般式



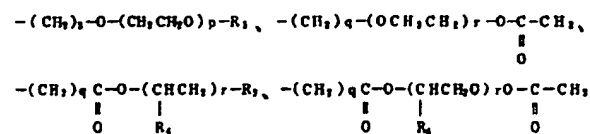
(但し、 $Y_1 \sim Y_4$ 基はC,  $\sim$ C, のアルキル基、芳香族基、Z基からなる群から選ばれ、 $Y_1 \sim Y_4$ 基のうち少なくとも一つはZ基であり、X基は

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{R}_1 \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$$

であり、 $\text{R}_1$ は $\text{CH}_3$ 又は $\text{H}$ であり、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル基、芳香族基、および $\text{W}$ 基からなる群から選ばれ、 $\text{W}$ 基は



又は芳香族基であり、 $R_1'$ は基を表わさずに  
 $R_1'-O-R_1'$ なる結合鎖を示すか又は $C_1 \sim C_n$ のアルキル基、芳香族基、およびW基からなる群から選ばれ、 $l, l', m, m'$ は0~10の整数であり、 $n$ は1~10の整数であり、Z基は



又は  $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}-\text{CH}_2$  であり、 $p$  は 1 ~ 5

$$\begin{array}{cc} | & | \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$$

の整数、 $q$  は 2 ~ 3 の整数、 $r$  は 0 ~ 5 の整数、 $s$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $R_1$  は水素原子又は  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $R_2$  は水素原子又はメチル基) で表わされるオルガノシロキサンと、 $C_1 \sim C_{10}$  の 1 価又は多価アルコールとメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸からなる群より選ばれる酸とから

なるエステル及び／又は1～20個のフッ素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状のフルオロアルキルコールとメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸からなる群より選ばれる酸とからなるエステルとを少なくとも用いて共重合したことを特徴とするコンタクトレンズ材料。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明はコンタクトレンズ材料に係り、特に酸素透過性及び親水性に優れ、長時間の連続装用が可能で、しかも実質的に非含水性であつて取り扱いに容易なコンタクトレンズの材料に関するものである。

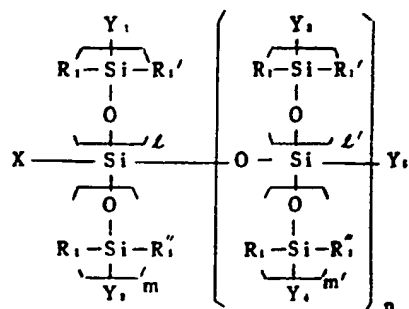
#### 〔従来技術とその問題点〕

従来、例えばポリメチルメタクリレートを主成分とするコンタクトレンズが実用化されて用いられている。このコンタクトレンズの主成分であるポリメチルメタクリレートは光学性や耐久性に優れているといった大きなメリットがあるものの、酸素透過性が悪い為に角膜生理上連続して長時間

そして、上記ポリメチルメタクリレート、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート又はポリN-ビニルピロリドンの主成分とするコンタクトレンズを越えるコンタクトレンズとして、シリコンゴムあるいはシリコン樹脂によるコンタクトレンズが提案されているが、これらの素材は親水性がないことより親水性の為の表面処理が必要であるのみならず、表面処理親水性化膜の耐久性に乏しく十分に満足できるものでない。

#### 〔発明の開示〕

本発明者は、一般式(1)

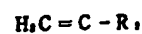


装着するといったことができないという大きな欠点がある。

そこで、上記のようなハードタイプのコンタクトレンズの欠点を解決するものとして、例えばポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主成分とする含水性のコンタクトレンズが実用化されており、このようなソフトタイプのコンタクトレンズは親水性が良いことより装着感はある程度満足できるものの、酸素透過性は充分なものでなく、従つて長時間の連続装用はできず、さらには含水性であることからハードタイプのコンタクトレンズに比べて取り扱いが面倒であるといった欠点がある。

又、連続装用を可能にする為に、例えばN-ビニルピロリドンを主成分とする高含水率のコンタクトレンズが提案されており、このものは親水性及び酸素透過性の面では好ましい特長を示すものの、高含水性の為に機械的強度は極めて貧弱であつて耐久性に乏しく、かつ取り扱いが著しく面倒であるといった欠点がある。

(但し、Y<sub>1</sub>～Y<sub>2</sub>基はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、芳香族基、Z基からなる群から選ばれ、Y<sub>1</sub>～Y<sub>2</sub>基の少なくとも1つはZ基であり、X基は

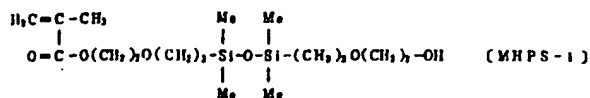


$\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  であり、R<sub>1</sub>はCH<sub>3</sub>又はHであり、R<sub>1'</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、芳香族基、およびW基からなる群から選ばれ、W

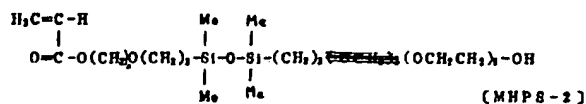
基は  $\text{R}_a-\text{Si}(\text{O}-\text{R}_a)_2-$  であり、R<sub>a</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基又は芳香族基であり、R<sub>1'</sub>は基を表わさずにR<sub>1'</sub>-O-R<sub>1'</sub>なる結合鎖を示すか又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、芳香族基、およびW基からなる群から選ばれ、L、L', m, m'は0～10の整数であり、nは1～10の整数であり、Z基は

$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{R}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ ,  
 $-(\text{CH}_2)_q-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-\text{R}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_q-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ , 又は  
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$  であり、pは1～5の整数、

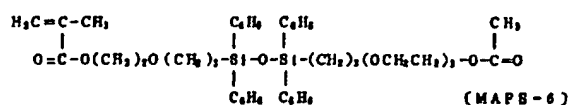




1-メタクリロキシエトキシプロピル-3-(ヒドロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3-(テトラメチル)ジシロキサン、

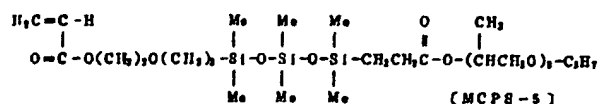


1-アクリロキシエトキシプロピル-3-(4,7,10,13,16-ペンタオキシオクタデシル-18-オール)-1,1,3,3-(テトラメチル)ジシロキサン、

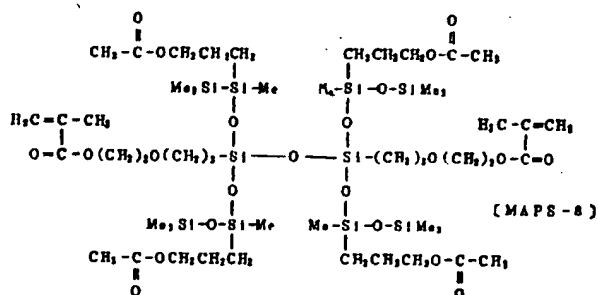


1-メタクリロキシエトキシプロピル-3-(12-アセトキシ-4,7,10-トリオキシドデシル)-1,1,3,3-(テトラフェニル)ジシロキサン、

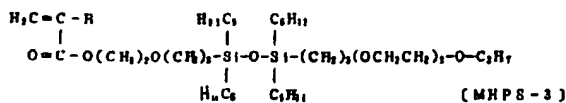
1-メタクリロキシエトキシプロピル-3-(ヒドロキシエチルオキシカルボニル)プロピル)-1,1,3,3-(テトラメチル)ジシロキサン、



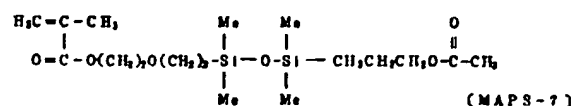
1-アクリロキシエトキシプロピル-5-(1,4,7-トリメチル-3,6,9-トリオキサデシルオキシカルボニル)エチル)-1,1,3,3,5,5-(ヘキサメチル)トリシロキサン、



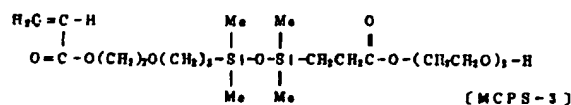
1,3-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3-テトラキス(アセトキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、



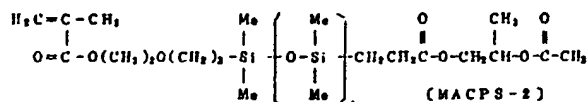
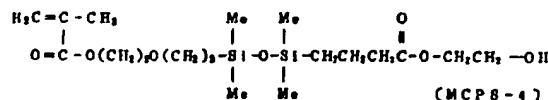
1-アクリロキシエトキシプロピル-3-(4,7,10,13-テトラオキシヘキサデシル)-1,1,3,3-(テトラベンチル)ジシロキサン



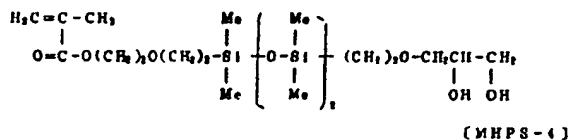
1-メタクリロキシエトキシプロピル-19-(アセトキシプロピル)イコサメチルデカシロキサン、



1-アクリロキシエトキシプロピル-3-[(3,6-ジオキシオクチル-8-オール-1-オキシカルボニル)エチル]-1,1,3,3-(テトラメチル)ジシロキサン、



1-メタクリロキシエトキシプロピル-9-(アセトキシイソプロピルオキシカルボニル)エチル)デカメチルペンタシロキサン、



1-メタクリロキシエトキシプロピル-5-[(ジヒドロキシプロピルオキシ)プロピル]-1,1,3,3,5,5-(ヘキサメチル)トリシロキサン等がある。

又、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$  の1価又は多価アルコールとメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸からなる群より選ばれる酸とからなるエステルとしては、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、イタコン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、イタ

コン酸ジエチル、イタコン酸モノエチル、*n*-ブ  
ロビルメタクリレート、*n*-ブロビルアクリレ  
ート、イタコン酸ジ*n*-ブロビル、イタコン酸モノ  
*n*-ブロビル、イソブロビルメタクリレート、イ  
ソブロビルアクリレート、イタコン酸ジイソブ  
ロビル、イタコン酸モノイソブロビル、*n*-ブチル  
メタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イタ  
コン酸ジ*n*-ブチル、イタコン酸モノ*n*-ブチル、  
ペンチルメタクリレート、ペンチルアクリレート、  
イタコン酸ジペンチル、イタコン酸モノペンチル、  
ネオペンチルメタクリレート、ネオペンチルアク  
リレート、イタコン酸ジネオペンチル、イタコン  
酸モノネオペンチル、*n*-ヘキシルメタクリレ  
ート、*n*-ヘキシルアクリレート、イタコン酸ジ  
*n*-ヘキシル、イタコン酸モノ*n*-ヘキシル、シク  
ロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアク  
リレート、イタコン酸ジシクロヘキシル、イタコ  
ン酸モノシクロヘキシル、2-エチルヘキシルメ  
タクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、  
イタコン酸ジ2-エチルヘキシル、イタコン酸モ

グリコールモノメタクリレート、ジエチレングリ  
コールモノアクリレート、トリエチレングリコ  
ールモノメタクリレート、トリエチレングリコ  
ールモノアクリレート、2-ヒドロキシプロビルメ  
タクリレート、2-ヒドロキシプロビルアクリレ  
ート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-  
ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ  
スチレンメタクリレート、2-ヒドロキシスチ  
レンアクリレート等がある。

そして、1価アルコールとメタクリル酸又はア  
クリル酸とのエステル、又は1価アルコールとイ  
タコン酸とのジエステルは主として重合体素材の  
加工性向上及び強靱性向上に用いられるものであ  
り、又、多価アルコールとメタクリル酸又はアク  
リル酸とのモノエステル類、又は1価アルコール  
とイタコン酸のモノエステル類は主として重合体  
素材の親水性向上に用いられるものである。尚、  
親水性向上の為に用いられる上記エステルの代り  
にメタクリル酸、アクリル酸、アクリルアミド、  
メタクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルア

ミド、*N*-エチルヘキシル、エチレングリコールジ  
メタクリレート、エチレングリコールジアクリレ  
ート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジ  
エチレングリコールジアクリレート、トリエチレ  
ングリコールジメタクリレート、トリエチレング  
リコールジアクリレート、テトラエチレングリコ  
ールジメタクリレート、テトラエチレングリコ  
ールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメ  
タクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレ  
ート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、  
1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘ  
キサジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサ  
ジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコ  
ールジメタクリレート、ネオペンチルグリコ  
ールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ  
メタクリレート、トリメチロールプロパントリアク  
リレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリ  
レート、ペンタエリスリトールテトラアクリレ  
ート、エチレングリコールモノメタクリレート、エ  
チレングリコールモノアクリレート、ジエチレン

ミド、*N*-ビニルピロリドン等を用いることも可  
能である。

又、1~20個のフッ素原子を有する直鎖状又は  
分岐鎖状のフルオロアルキルアルコール、~~フルオ  
ロアルキルモノアルコール~~とメタクリル酸、  
アクリル酸、イタコン酸からなる群より選ばれる  
酸とからなるエステルとしては、例えば2,2,2-  
トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-ト  
リフルオロエチルアクリレート、ビス-2,2,2-  
トリフルオロエチルイタコネート、2,2,2-トリ  
フルオロエチルイタコネート、2,2,3,3-テトラ  
フルオロプロビルメタクリレート、2,2,3-テト  
ラフルオロプロビルアクリレート、ビス-2,2,3,3-  
-テトラフルオロプロビルイタコネート、2,2,3,3-  
-テトラフルオロプロビルイタコネート、2,2,3,3,  
4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、  
2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメ  
タクリレート、ビス-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフ  
ルオロペンチルイタコネート、2,2,3,3,4,4,5,5-  
-オクタフルオロペンチルイタコネート、1H、



ロキシエトキシプロピルトリペンジルジエチルジシロキサン、メタクリロキシエトキシプロピル $\alpha$ -ペンチルヘキサメチルトリシロキサン、アクリロキシエトキシプロピル $\alpha$ -ペンチルヘキサメチルトリシロキサン、メタクリロキシエトキシプロピル $\beta$ -プロピルペンタメチルトリシロキサン、アクリロキシエトキシプロピル $\beta$ -プロピルペンタメチルトリシロキサン、メタクリロキシエトキシプロピルフェニルオクタメチルテトラシロキサン、アクリロキシエトキシプロピルフェニルオクタメチルテトラシロキサン、メタクリロキシエトキシプロピルイソブチルテトラメチルジシロキサン、アクリロキシエトキシプロピルイソブチルテトラメチルジシロキサン、メタクリロキシエトキシプロピルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、アクリロキシエトキシプロピルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリロキシエトキシプロピルトリス(ジメチルシクロヘキシルシロキシ)シラン、アクリロキシエトキシプロピルトリス(ジメチルシクロヘキシルシロキシ)

ロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3-テトラキス(ビス(トリメチルシロキシ)メチルシロキシ)ジシロキサン、1,3-ビス(アクリロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3-(テトラフェニル)ジシロキサン、1,5-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,3,5-(トリメチル)-1,3,5-(トリプロピル)トリシロキサン、1,5-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,3,5,7-(テトラメチル)-3,7-(ジプロピル)シクロテトラシロキサン、1,3,5-トリス(アクリロキシエトキシプロピル)-1,3,5,7-(テトラメチル)-7-(プロピル)シクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラキス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,3,5,7-(テトラメチル)シクロテトラシロキサン、[トリス(アクリロキシエトキシプロピル)ジメチルシロキシ]-メチルシラン等がある。

又、コンタクトレンズ用素材としての共重合体を構成する前記オルガノシロキサンとエステルとの割合は約5~80重量部に対して約95~20重量

シラン、メタクリロキシエトキシプロピルペンタメチルジシロキシビス(トリメチルシロキシ)シラン、アクリロキシエトキシプロピルペンタメチルジシロキシビス(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリロキシエトキシプロピルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、アクリロキシエトキシプロピルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、メタクリロキシエトキシプロピルテトラメチルトリプロピルシクロテトラシロキサン、アクリロキシエトキシプロピルテトラメチルトリプロピルシクロテトラシロキサン等がある。

又、上記一般式〔3〕で表わされるオルガノシロキサンとしては、例えば1,3-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3-(テトラメチル)ジシロキサン、1,5-ビス(アクリロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3,5,5-(ヘキサメチル)トリシロキサン、1,7-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,1,7,7-テトラキス(トリメチルシロキシ)-3,3,5,5-(テトラメチル)-テトラシロキサン、1,3-ビス(メタク

部のものが好ましいのであるが、さらに一層好ましくはオルガノシロキサン5~80重量部に対して、1価アルコールとメタクリル酸又はアクリル酸とのエステル又は1価アルコールとイタコン酸とのジエステルが約5~95重量部、フルオロアルキルアルコールとメタクリル酸、アクリル酸又はイタコン酸とのエステル(特にイタコン酸が用いられる場合にはジエステルのものが望ましい)が50重量部以下、一般式〔2〕、〔3〕で表わされるオルガノシロキサンが60重量部以下、多価アルコールとメタクリル酸又はアクリル酸とのジエステル、トリエステル、テトラエステル類が約0.5~15重量部、多価アルコールとメタクリル酸又はアクリル酸とのモノエステル、1価アルコールとイタコン酸とのモノエステル、フルオロアルキルアルコールとイタコン酸とのモノエステル、又はこれらのエステルの代りにメタクリル酸等の親水性単量体が約5~10重量部の割合のものを共重合させたものが望ましい。

そして、上記のようなモノマーに対してジメチ



ル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の重合開始剤を配合し、通常のラジカル重合法によつて重合がなされる。

尚、前記一般式(1)のオルガノシロキサンに含まれる、例えば1-メタクリロキシエトキシプロピル-3-(アセトキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンは、次のようにして得られる。

まず、メタクリル酸とアリロキシエタノールとを用い、硫酸触媒下で通常のエステル化法により、メタクリル酸アリロキシエチルエステル(沸点2 mm Hg-64~65℃,  $n_D^{20}=1.4463$ )を得る。

そして、還流冷却器、温度計、滴下ロート、ス

シランは、次のようにして得られる。

まず、前記の場合と同様にしてメタクリル酸アリロキシエチルエステルを得、そして、還流冷却器、温度計、滴下ロート、スターラーを取り付けた三口フラスコに、上記メタクリル酸アリロキシエチルエステル約1モルと白金触媒 $10^{-5}$ モルとを加え、そして約75℃に加温し、次いでトリクロシラン1.1モルを滴下する。そして、75~80℃に保つて攪拌しながら反応を行ない、その後減圧下で未反応のメタクリル酸アリロキシエチルエステル及びトリクロシランを留去し、メタクリロキシエトキシプロピルトリクロシランを得る。

次に、スターラー、温度計、滴下ロートを取り付けた三口フラスコに、上記メタクリロキシエトキシプロピルトリクロシラン0.3モル、アセトキシエチルジメチルクロシラン1.8モルをイソプロピルアルコール3モルに溶解したものを入れ、0~10℃の温度に反応混合物を保ち、4モルの蒸留水を加えて共加水分解を行う。

そして、上方の有機層を分離し、炭酸水素ナト

ターラーを取り付けた三口フラスコに酢酸アリル約1モルと白金触媒 $10^{-5}$ モルとを加え、そして90℃に加温した後、滴下ロートから1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン約1モルを滴下し、90℃に保つて攪拌しながら反応を行なわせ、その後減圧下で蒸留を行い、1-アセトキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンを得る。

次に、メタクリル酸アリロキシエチルエステル1モルに白金触媒 $10^{-5}$ モルを加えた反応混合物を75℃に加温した後、上記で得られた1-アセトキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン1モルを滴下し、75℃に保つて攪拌しながら反応を行なわせ、その後、減圧下で未反応のメタクリル酸アリロキシエチルエステル及び1-アセトキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンを留去し、1-メタクリロキシエトキシプロピル-3-(アセトキシプロピル)-1,1,3,3-(テトラメチル)ジシロキサンを得る。

又、例えば1-メタクリロキシエトキシプロピル-トリシ(アセトキシエチルジメチルシロキシ)

リウム水溶液および蒸留水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱し、その後適量の活性炭を加えて脱色し、次いでメンブランフィルター(0.2μ)ろ過を行い、低沸点物を減圧下で留去すると、1-メタクリロキシプロピル-トリシ(アセトキシエチルジメチルシロキシ)シランを得る。

又、例えば1-メタクリロキシエトキシプロピル-3-(ヒドロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンは、次のようにして得られる。

まず、前記の場合と同様にしてメタクリル酸アリロキシエチルエステルを得、そして還流冷却器、温度計、滴下ロート、スターラーを取り付けた三口フラスコにアリロキシエトキシトリメチルシラン約1モルと白金触媒 $10^{-5}$ モルとを加え、そして90℃に加温した後、滴下ロートから1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン約1モルを滴下し、90℃に保つて攪拌しながら反応を行なわせ、その後減圧下で蒸留を行い、1-トリメチルシロキシエトキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキ

サンを得る。

次に、メタクリル酸アリロキシエチルエステル 1 モルに白金触媒  $10^{-5}$  モルを加えた反応混合物を 75℃ に加温した後、上記で得られた 1-トリメチルシロキシエトキシプロピル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 1 モルを滴下し、75℃ に保つて攪拌しながら反応を行なわせ、その後減圧下で未反応のメタクリル酸アリロキシエチルエステル及び 1-トリメチルシロキシエトキシプロピル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを留去し、アルコール溶液中で酸加水分解を行つた後、有機層を分離し、炭酸水素ナトリウム水溶液および水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによる脱水、活性炭による脱色を行つた後、低沸点物を留去し、1-メタクリロキシエトキシプロピル-3-(ヒドロキシエトキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを得る。

又、例えば 1-メタクリロキシエトキシプロピル-5-(ジヒドロキシプロピルオキシプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンは、

ウム水溶液について蒸留水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムにより脱水し、活性炭による脱色を行つた後、低沸点物を減圧下で留去すると、1-メタクリロキシエトキシプロピル-5-(ジヒドロキシプロピルオキシプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンを得る。

#### (実施例 1 ~ 9)

MA P S-1 5~80 重量部、1 価アルコールとメタクリル酸とのエステルとしてメチルメタクリレート (以下 MMA) 7~82 重量部、親水性単量体としてメタクリル酸 (以下 MA) 8 重量部、多価アルコールとメタクリル酸とのエステルであるトリエチレングリコールジメタクリレート (以下 TGD) 5 重量部の混合物に、V-65 (商品名であつて 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルパレオニトリル)) の重合開始剤 0.01 重量部を加え、これを直径 16 mm、高さ 10 mm の円筒状のポリプロピレン製重合型に流し込み、上部空間を窒素で置換した後、あらかじめ窒素置換されたオープン中で 20 時間 40℃ に保ち、その後 70℃、90℃ でそれぞれ

次のようにして得られる。

まず、前記の場合と同様メタクリル酸とアリロキシエタノールとを用い、硫酸触媒下で通常のエステル化法によりメタクリル酸アリロキシエチルエステルを得る。

そして、アリルグリシジルエーテルとアセトンとを三フツ化ホウ素触媒の存在下で反応させて得られるケタールアリルエーテル 1 モルと 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン 1 モルとを白金触媒  $10^{-5}$  モルの存在下で 70℃ で反応させた後、減圧下で蒸留を行い、1-(6,7-0-イソプロピリデン-4-オキサヘプチル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンを得る。次に、メタクリル酸アリロキシエステル 1 モルに白金触媒  $10^{-5}$  モルを加えた反応混合物を 75℃ に加温した後、上記で得られた 1-(6,7-0-イソプロピリデン-4-オキサヘプチル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン 1 モルを滴下し、75℃ に保つて攪拌しながら反応を行なわせ、その後酸加水分解を行い、有機層を分離し、炭酸水素ナトリ

順に 10 時間保ち、その後 100℃ で 10 時間保持して重合を終了し、無色透明で硬質な棒状ブロックを得る。

そして、この棒状ブロックより通常の加工を施してコンタクトレンズを得る。

このようにして得られたコンタクトレンズの特性を調べると表 1 に示す通りである。

表 1

| 実施例 | モノマー (重量部) |     | 硬 度<br>( Shore D ) | 親水性接触<br>角 ( 度 ) | 酸素透過<br>係 数 |
|-----|------------|-----|--------------------|------------------|-------------|
|     | MA P S-1   | MMA |                    |                  |             |
| 1   | 5          | 82  | 90.1               | 64.2             | 0.8         |
| 2   | 20         | 67  | 88.6               | 65.1             | 4.5         |
| 3   | 40         | 47  | 86.0               | 69.2             | 11.1        |
| 4   | 45         | 42  | 84.3               | 72.3             | 13.9        |
| 5   | 50         | 37  | 83.3               | 74.2             | 18.6        |
| 6   | 55         | 32  | 81.9               | 76.1             | 20.9        |
| 7   | 60         | 27  | 78.5               | 76.9             | 24.8        |
| 8   | 70         | 17  | 71.2               | 79.2             | 31.9        |
| 9   | 80         | 7   | 67.2               | 82.1             | 40.1        |

酸素透過係数の単位は  $10^{-11}$  cc (STP) cm / cm<sup>2</sup> · sec · mmHg

〔実施例 10 ~ 20〕

MAP S-2 45 重量部、表 2 に示す C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> の 1 価アルコールとメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸からなる群より選ばれる酸とからなるエステル 42 重量部、親水性単量体 M A 8 重量部、T G D 5 重量部、V-601 (商品名であつてジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート) 0.03 重量部を用いて、実施例 1 と同様にして無色透明で硬質な棒状ブロックを得、これを加工してコンタクトレンズを得る。

このようにして得られたコンタクトレンズの特性を調べると表 2 に示す通りである。

表 2

| 実施例 | 1 価アルコールとメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸からなる群より選ばれる酸とからなるエステル (重量部) | 硬 度<br>(ショア D) | 親水性接触角<br>(度) | 屈率透過係数 |
|-----|--|----------------|---------------|--------|
| 10  | EMA 42   | 84.2           | 75.3          | 1.88   |
| 11  | M-A 42   | 84.8           | 77.0          | 1.81   |
| 12  | PMA 42   | 83.7           | 79.3          | 1.92   |
| 13  | i-BMA 42   | 82.9           | 74.9          | 1.95   |
| 14  | OHMA 42  | 84.3           | 78.3          | 1.84   |
| 15  | MMA 32, i-BMA 10                                       | 83.9           | 80.2          | 1.98   |
| 16  | M-A 32, PeA 10   | 83.8           | 80.5          | 1.97   |
| 17  | Di-MITA 42   | 77.9           | 72.5          | 2.01   |
| 18  | Di-BITA 42   | 76.0           | 71.5          | 2.13   |
| 19  | MMA 32, Di-MITA 10                                     | 82.8           | 74.0          | 1.99   |
| 20  | MMA 30, Di-MITA 6, Mo-MITA 6                           | 83.0           | 74.2          | 1.87   |

EMA : エチルメタクリレート、

PeA : ペンチルアクリレート、

M-A : メチルアクリレート、

Di-MITA : ジメチルイタコネート、

PMA : プロピルメタクリレート、

Di-BITA : ジエチルイタコネート、

i-BMA : イソブチルメタクリレート、

Mo-MITA : モノメチルイタコネート、

OHMA : シクロヘキシルメタクリレート、

〔実施例 21 ~ 49〕

各種のオルガノシロキサン 30 ~ 60 重量部、1  
価アルコールとメタクリル酸とからなるエステル  
としてEMA 27 ~ 57 重量部、MA 8 重量部、  
TGD 5 重量部、V-65 0.01 重量部を用いて実  
施例 1 と同様にして無色透明で硬質な棒状ブロッ  
クを得、これを加工してコンタクトレンズを得る。

このようにして得られたコンタクトレンズの特  
性を調べると表 3 に示す通りである。

表 3

| 実施例 | オルガノシロキサン<br>(重量部)             | EMA<br>(重量部) | 硬 度<br>(ショアD) | 親水性材料内<br>(%) | 屈光透過係数 |
|-----|--------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------|
| 21  | MAPS-1 40                      | 47           | 85.9          | 68.5          | 11.2   |
| 22  | MAPS-2 40                      | 47           | 84.9          | 72.1          | 15.2   |
| 23  | MAPS-3 30                      | 57           | 79.3          | 78.1          | 25.9   |
| 24  | MAPS-4 40                      | 47           | 84.8          | 75.4          | 10.9   |
| 25  | MAPS-5 40                      | 47           | 82.3          | 76.5          | 20.2   |
| 26  | MAPS-7 30                      | 57           | 74.2          | 82.3          | 39.2   |
| 27  | MAPS-8 30                      | 57           | 71.3          | 87.2          | 42.1   |
| 28  | MOPS-1 40                      | 47           | 83.9          | 72.3          | 15.4   |
| 29  | MOPS-3 40                      | 47           | 86.9          | 72.3          | 10.7   |
| 30  | MACPS-1 40                     | 47           | 84.8          | 76.5          | 19.3   |
| 31  | MHPS-1 40                      | 47           | 86.8          | 72.1          | 10.4   |
| 32  | MHPS-2 40                      | 47           | 85.9          | 72.0          | 11.3   |
| 33  | MHPS-4 40                      | 47           | 88.2          | 88.0          | 8.7    |
| 34  | MAPS-1 15, MAPS-2 45           | 27           | 77.0          | 80.3          | 29.7   |
| 35  | MAPS-2 30, MAPS-3 20           | 37           | 75.9          | 82.9          | 35.2   |
| 36  | MAPS-2 30, MOPS-1 15           | 42           | 84.2          | 76.0          | 18.4   |
| 37  | MAPS-3 25, MAPS-6 10           | 52           | 84.9          | 74.2          | 15.9   |
| 38  | MAPS-1 50, MHPS-1 10           | 27           | 82.5          | 75.8          | 20.8   |
| 39  | MAPS-2 40, MAPS-8 10           | 37           | 73.5          | 85.0          | 38.5   |
| 40  | MAPS-1 5, MAPS-2 40, MAPS-8 5  | 37           | 76.8          | 84.0          | 32.9   |
| 41  | MAPS-1 10, MBTS-1 40           | 37           | 85.5          | 74.3          | 16.8   |
| 42  | MAPS-1 50, MBTS-2 5            | 32           | 79.8          | 78.1          | 20.0   |
| 43  | MAPS-1 10, MBTS-3 45           | 32           | 77.9          | 80.6          | 25.9   |
| 44  | MAPS-3 5, MBTS-1 45            | 37           | 79.2          | 79.0          | 22.1   |
| 45  | MAPS-5 25, MBTS-3 30           | 32           | 77.8          | 80.1          | 29.5   |
| 46  | MHPS-4 10, MBTS-1 50           | 27           | 78.5          | 78.9          | 28.5   |
| 47  | AAPS-2 55                      | 32           | 77.9          | 82.0          | 27.9   |
| 48  | AAPS-2 20, MBT-2 40            | 27           | 77.2          | 84.0          | 34.2   |
| 49  | MAPS-1 5, MHPS-4 10, MBTS-1 40 | 32           | 79.3          | 79.9          | 23.5   |

MBTS-1 : メタクリロキシエチルプロピルトリメチルシロキサン

MBTS-2 : アクリロキシエチルプロピルトリメチルシロキサン

MBTS-3 : メタクリロキシエチルプロピルトリメチルシロキサン

AAPS-2 : アクリロキシエチルプロピルトリメチルシロキサン

## 〔実施例 50～78〕

各種のオルガノシロキサン 5～80重量部、1価アルコールとメタクリル酸、アクリル酸又はイタコン酸とのエステル95重量部以下、フルオロアルキルアルコールとメタクリル酸、アクリル酸又はイタコン酸とのエステル95重量部以下、架橋剤として多価アルコールとメタクリル酸又はアクリル酸とのジエステル、トリエステル、テトラエステル類15重量部以下、親水性単量体として多価アルコールとメタクリル酸又はアクリル酸とのモノエステル、1価アルコールとイタコン酸のモノエステル、フルオロアルキルアルコール又はフルオロアルキルベンジルアルコールとイタコン酸とのモノエステル、メタクリル酸、アクリル酸又はN-ビニルピロリドン10重量部以下、フリーラジカル重合開始剤 0.01重量部以下を用いて、実施例 1 と同様にして無色透明で硬質な棒状ブロックを得、これを加工してコンタクトレンズを得る。

このようにして得られたコンタクトレンズの特性を調べると表 4 に示す通りである。

表 4

| 例  | オルガノシロキサン<br>(重量部)   | エステル <sup>1)</sup><br>(重量部) | エステル <sup>2)</sup><br>(重量部) | 架橋剤<br>(重量部)   | 親水性単量体<br>(重量部) | フリーラジカル<br>重合開始剤 | 屈折率<br>( $n_D^{20}$ ) | 全長係数<br>( $\alpha_D^{20}$ ) | 密度<br>( $\rho$ ) |
|----|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------|
| 50 | MAPS-2 50            | MMA 32                      | FM-1 5                      | TGD 5          | MA 5            | V-65             | 1.78                  | 76.1                        | 26.1             |
| 51 | MAPS-2 50            | MMA 32                      | FM-2 5                      | TGD 5          | MA 5            | V-65             | 1.71                  | 76.9                        | 26.1             |
| 52 | MAPS-2 50            | MMA 32                      | FM-3 5                      | TGD 5          | MA 5            | V-65             | 1.68                  | 82.2                        | 26.5             |
| 53 | MAPS-1 50            | MA 32                       | FA-1 5                      | TGD-A 5        | AA 5            | V-65             | 1.70                  | 74.6                        | 26.3             |
| 54 | MAPS-2 50            | MA 32                       | FA-2 5                      | TGD-A 5        | AA 5            | V-401            | 1.60                  | 76.0                        | 27.2             |
| 55 | MAPS-2 50            | MMA 24                      | FM-1 10                     | TMP 5          | MA 5            | V-65             | 1.63                  | 78.3                        | 26.0             |
| 56 | MAPS-1 50            | MMA 24                      | FA-1 10                     | TMP 5          | MA 5            | V-65             | 1.62                  | 80.2                        | 26.3             |
| 57 | MAPS-2 50            | MMA 12                      | FM-1 20                     | TMP 10         | MA 5            | V-65             | 1.61                  | 82.1                        | 33.1             |
| 58 | MAPS-1 50            | MMA 24                      | FM-1 5, FM-2 5              | PETMA 5        | MA 5            | V-65             | 1.68                  | 80.3                        | 29.2             |
| 59 | MAPS-1 50            | MMA 32                      | FDI-1 5                     | PETMA 5        | MA 5            | B2PO             | 1.70                  | 74.2                        | 26.3             |
| 60 | MAPS-2 50            | MMA 32                      | FM-1 5                      | PETMA 5        | MA 5            | BEPO             | 1.61                  | 76.1                        | 24.1             |
| 61 | MAPS-2 50            | MMA 24                      | FM-1 5, FDI-1 5             | PETMA 5        | MA 5            | V-65             | 1.61                  | 79.9                        | 26.9             |
| 62 | MAPS-2 50            | MMA 20, I-BMA 7             | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 1.70                  | 75.0                        | 25.0             |
| 63 | MAPS-2 50            | MMA 5, EMA 4                | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, TEOM-A 5  | V-65             | 1.75                  | 76.9                        | 26.3             |
| 64 | MAPS-2 55            | MMA 27                      | —                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, M-HITA 3  | V-65             | 1.60                  | 79.7                        | 26.8             |
| 65 | MAPS-2 55            | MMA 10, CHMA 4              | —                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, SMPMA 5   | V-65             | 1.68                  | 80.3                        | 29.3             |
| 66 | MAPS-2 60            | MMA 15, CHMA 5              | —                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, N-VB 3    | V-65             | 1.56                  | 82.5                        | 32.0             |
| 67 | MAPS-2 30            | MMA 40, Di-HITA 5           | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, EUMA 5    | V-65             | 1.71                  | 78.3                        | 27.8             |
| 68 | MCPB-1 45            | MMA 30, EMA 5               | FM-3 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 8.02                  | 72.6                        | 10.3             |
| 69 | MCPB-1 45            | MMA 30, PMA 5               | FM-3 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 8.42                  | 72.9                        | 19.3             |
| 70 | MAPS-1 50, MHPS-1 10 | MMA 18                      | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, SUPMA 2   | V-65             | 8.60                  | 71.8                        | 14.6             |
| 71 | MAPS-2 45, MHPS-1 15 | MMA 24                      | —                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 1.70                  | 72.3                        | 22.3             |
| 72 | MAPS-2 35, MHPS-4 10 | MMA 35, CHMA 10             | —                           | EDMA 10, TGD 5 | MA 5            | V-65             | 1.68                  | 82.0                        | 22.1             |
| 73 | MAPS-2 25, MHPS-4 10 | MMA 35, CHMA 10             | —                           | EDMA 10, TGD 5 | MA 5            | V-65             | 1.72                  | 81.8                        | 21.6             |
| 74 | MAPS-1 5, MEPS-1 50  | MMA 25, PMA 5               | —                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 1.68                  | 74.3                        | 26.3             |
| 75 | MAPS-1 10, MEPS-1 50 | MMA 17, CHMA 5              | —                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 1.75                  | 77.0                        | 26.1             |
| 76 | MAPS-1 16, MEPS-1 46 | MMA 22                      | —                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 8.21                  | 74.3                        | 10.3             |
| 77 | MAPS-1 10, MEPS-1 50 | EMA 14, PMA 5               | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 1.60                  | 76.3                        | 26.2             |
| 78 | MAPS-1 10, MEPS-1 50 | EMA 11, PMA 5               | FM-1 4, FDI-1 4             | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 1.74                  | 77.8                        | 27.3             |

MA: ベンチルメタクリレート、FM: 1: 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、FM-2: 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、FM-3: 1H, 1H, 2H, 2H-ヘキサフルオロエチルメタクリレート、FA: 1: 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、FA-2: 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、FDI: H-ビス-2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、FM-1: 1: 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、TGD-A: 1: 9-エチルグリセロールメタクリレート、TMP: 1: 9-テトラメチルペンタグリセロールメタクリレート、PETMA: 4-エチルペンタグリセロールメタクリレート、EDMA: エチレンジアセテートメタクリレート、TEOM-A: 1: 9-エチルグリセロールメタクリレート、M-HITA: 4-メチルヒタレート、2HPMA: 2-エチルヘキサメタクリレート、N-VB: N-ビニル-2-ピロリドン、EUMA: エチレンジアセテートメタクリレート、AA: アクリル酸。

## 〔実施例 79 ~ 95 〕

各種のオルガノシロキサン50~60重量部、1価アルコールとメタクリル酸、アクリル酸とのエステル35重量部以下、フルオロアルキルアルコールとメタクリル酸、アクリル酸とのエステル10重量部以下、架橋剤として多価アルコールとメタクリル酸とのジエステル15重量部以下、親水性単量体としてメタクリル酸10重量部以下、V-65 0.01重量部を用いて実施例1と同様にして無色透明で硬質な棒状ブロックを得、これを加工してコンタクトレンズを得る。

このようにして得られたコンタクトレンズの特性を調べると表5に示す通りである。

表 5

| 実施例 | 各種オルガノシロキサン名称<br>(重量部)             | エステル1<br>(重量部) | エステル2<br>(重量部) | 架橋性単量体<br>(重量部) | 親水性単量体<br>MA(重量部) | 硬 度<br>Shore D | 屈折率<br>( $n_d$ ) | 厚さ透過係数 |
|-----|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------|------------------|--------|
| 79  | BIMAPPS-1 50, MAPS-1 10            | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 86.1           | 75.4             | 19.5   |
| 80  | BIMAPPS-1 10, MAPS-1 50            | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 85.2           | 75.4             | 14.7   |
| 81  | BIMAPPS-1 50, MAPS-2 10            | MMA 20, EMA 7  |                | TGD 5           | 8                 | 82.3           | 74.7             | 22.3   |
| 82  | BIMAPPS-1 50, MAPS-3 10            | MMA 20, CHMA 7 |                | TGD 5           | 8                 | 81.7           | 75.1             | 20.8   |
| 83  | BIMAPPS-2 50, MAPS-3 20            | MMA 10, CHMA 7 |                | TGD 5           | 8                 | 84.0           | 72.8             | 16.5   |
| 84  | THIMAPPS-2 45, MAPS-3 10           | EMA 25, PMA 7  |                | TGD 5           | 8                 | 84.3           | 71.3             | 20.9   |
| 85  | BIMAPPS-1 10, MAPS-1 10, METS-140  | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 85.9           | 81.1             | 18.8   |
| 86  | TriMAPPS-1 8, MAPS-2 8, METS-1 40  | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 81.8           | 78.9             | 24.7   |
| 87  | BIMAPPS-2 8, MAPS-3 8, METS-1 40   | MMA 26, CHMA 5 |                | TGD 5           | 8                 | 81.7           | 77.6             | 24.0   |
| 88  | TriMAPPS-2 8, MAPS-1 8, METS-1 40  | MMA 21         |                | TGD 5           | 8                 | 79.2           | 75.4             | 35.9   |
| 89  | BIMAPPS-2 8, MHPs-1 8, METS-1 40   | MMA 21         |                | TGD 5           | 8                 | 81.2           | 74.3             | 18.8   |
| 90  | BIMAPPS-1 50, MAPS-1 10,           | EMA 22         | FM-1 5         | TGD 5           | 8                 | 80.4           | 77.3             | 22.8   |
| 91  | BIMAPPS-2 8, MAPS-1 8, METS-1 40   | EMA 21         | FM-1 5, FM-2 5 | TGD 5           | 8                 | 82.7           | 83.2             | 16.2   |
| 92  | BIMAPPS-2 20, MAPS-1 20, METS-1 20 | EMA 22         | FM-1 5         | TGD 5           | 8                 | 84.5           | 79.5             | 14.0   |
| 93  | BIMAPPS-1 20, MAPS-1 20, METS-1 20 | MMA 24         | FM-1 5         | EDMA 4, TGD 4   | 3                 | 85.1           | 81.3             | 15.0   |
| 94  | BIMAPPS-2 8, MAPS-1 8, METS-1 40   | MMA 24         | FM-1 5         | EDMA 5, TGD 5   | 5                 | 84.1           | 83.1             | 17.9   |
| 95  | BIMAPPS-2 8, MHPs-1 8, METS-1 40   | MMA 24         |                | EDMA 8, TGD 7   | 5                 | 85.0           | 77.2             | 17.9   |

※ BIMAPPS-1 : 1,5-ビス(メタクリロキシプロピル)-1,2,2,2,5-ヘキサフルオロエタン

BIMAPPS-2 : 1,3-ビス(メタクリロキシプロピル)-1,2,2,3-ヘキサフルオロエタン

BIMAPPS-4 : 1,3-ビス(メタクリロキシプロピル)-1,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,3-(ジメチル)ジシロキサン

TriMAPPS-1 : トリス(メタクリロキシプロピル)ジメチルシロキサン

TriMAPPS-2 : 1,2,5-トリス(メタクリロキシプロピル)-1,2,2,7-(ヘキサフルオロ)-7-(プロピル)シロキサン

## 手続補正書

昭和60年9月3日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭60-122540号
2. 発明の名称 コンタクトレンズ材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

日本コンタクトレンズ製造株式会社

4. 代理人

東京都千代田区神田佐久間町1-14

(7900) 字 高 克 己

5. 補正命令の日付 昭和60年8月7日

6. 補正の対象

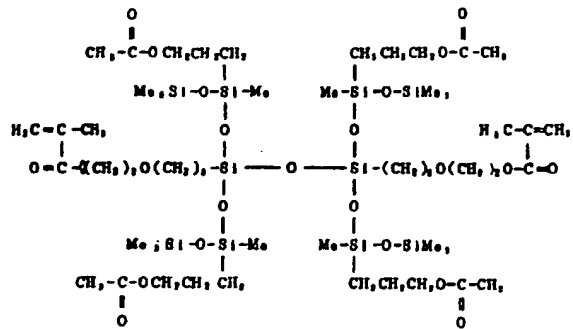
(1) 発明の詳細な説明

(2) 委任状

7. 補正の内容

(1) 委任状を別紙の通り追加する。

(2) 明細書第13ページ下第4行目の構造式を次の通り補正する。



(3) 明細書第40ページ及び第42ページを別紙の通り補正する。

表 4

| 実施例 | オルガノシロキサン<br>(重量部)   | エステル <sup>1)</sup><br>(重量部) | エステル <sup>2)</sup><br>(重量部) | 架橋剤<br>(重量部)   | 親水性単量体<br>(重量部) | フリーラジカル<br>重合開始剤 | 硬 度<br>( Shore D ) | 親水性<br>(吸水率) | 酸素透過<br>係 数 |
|-----|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|------------------|--------------------|--------------|-------------|
| 50  | MAPS-1 50            | MMA 32                      | FM-1 5                      | TGD 5          | MA 8            | V-65             | 77.8               | 7.61         | 2.51        |
| 51  | MAPS-1 50            | MMA 32                      | FM-2 5                      | TGD 5          | MA 8            | V-65             | 77.1               | 7.59         | 2.61        |
| 52  | MAPS-1 50            | MMA 32                      | FM-3 5                      | TGD 5          | MA 8            | V-65             | 76.8               | 8.22         | 3.05        |
| 53  | MAPS-1 50            | M-A 32                      | FA-1 5                      | TGD-A 5        | AA 8            | V-65             | 77.9               | 7.48         | 2.53        |
| 54  | MAPS-1 50            | M-A 32                      | FA-2 5                      | TGD-A 5        | AA 8            | V-601            | 76.0               | 7.69         | 2.72        |
| 55  | MAPS-1 50            | MMA 24                      | FM-1 10                     | TMP 8          | MA 8            | V-65             | 76.3               | 7.63         | 2.80        |
| 56  | MAPS-1 50            | MMA 24                      | FA-1 10                     | TMP 8          | MA 8            | V-65             | 76.2               | 8.02         | 2.83        |
| 57  | MAPS-1 50            | MMA 13                      | FM-1 20                     | TMP 10         | MA 8            | V-65             | 75.7               | 8.21         | 3.21        |
| 58  | MAPS-1 50            | MMA 24                      | FM-1 5, FM-2 5              | PETMA 8        | MA 8            | V-65             | 76.8               | 8.03         | 2.93        |
| 59  | MAPS-1 50            | MMA 32                      | PDI-1 5                     | PETMA 8        | MA 8            | BZPO             | 77.0               | 7.42         | 2.53        |
| 60  | MAPS-1 50            | MMA 32                      | PMI-1 5                     | PETMA 8        | MA 8            | BZPO             | 78.1               | 7.61         | 2.41        |
| 61  | MAPS-1 50            | MMA 24                      | FM-1 5, PDI-1 5             | PETMA 8        | MA 8            | V-65             | 75.7               | 7.99         | 2.89        |
| 62  | MAPS-2 50            | MMA 20, i-BMA 7             | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 8            | V-65             | 77.0               | 7.50         | 2.60        |
| 63  | MAPS-2 50            | MMA 8, EMA 4                | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 8, TEGM-A 5  | V-65             | 77.9               | 7.69         | 2.63        |
| 64  | MAPS-2 55            | MMA 27                      | -                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, Mo-MITA3  | V-65             | 76.8               | 7.67         | 2.88        |
| 65  | MAPS-2 55            | MMA 18, CHMA 4              | -                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 8, 2HPMA 5   | V-65             | 76.0               | 8.03         | 2.93        |
| 66  | MAPS-2 80            | MMA 15, CHMA 5              | -                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 8, N-VP 2    | V-65             | 76.6               | 8.35         | 3.20        |
| 67  | MAPS-3 30            | MMA 40, Di-MITA5            | FM-1 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5, EGMA 5    | V-65             | 77.1               | 7.83         | 2.78        |
| 68  | MCPB-1 45            | MMA 30, EMA 5               | FM-3 5                      | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 80.2               | 7.38         | 2.03        |
| 69  | MCPB-1 45            | MMA 30, PMA 5               | FM-3 5                      | EDMA 5, TEGD 5 | MA 5            | V-65             | 84.2               | 7.29         | 1.93        |
| 70  | MAPS-1 50, MHPB-1 10 | MMA 18                      | FM-1 5                      | EDMA 7, TMP 5  | MA 2, 2HPMA 2   | V-65             | 85.9               | 7.18         | 1.45        |
| 71  | MAPB-2 45, MHPB-1 15 | MMA 24                      | -                           | EDMA 8, TGD 5  | MA 3            | V-65             | 77.0               | 7.23         | 2.35        |
| 72  | MAPB-7 25, MHPB-4 10 | MMA 35, CHMA 10             | -                           | EDMA 10, TGD 5 | MA 5            | V-65             | 76.8               | 8.20         | 3.21        |
| 73  | MAPB-8 25, MHPB-4 10 | MMA 35, CHMA 10             | -                           | EDMA 10, TGD 5 | MA 5            | V-65             | 77.2               | 8.18         | 3.16        |
| 74  | MAPB-1 5, METS-1 50  | MMA 25, PeMA 5              | -                           | EDMA 5, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 76.8               | 7.63         | 2.52        |
| 75  | MAPB-1 10, METS-1 50 | MMA 17, CHMA 5              | -                           | EDMA 8, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 77.6               | 7.70         | 2.61        |
| 76  | MAPB-1 15, METS-1 45 | MMA 22                      | -                           | EDMA 8, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 82.1               | 7.42         | 1.93        |
| 77  | MAPB-1 10, METS-1 50 | EMA 14, PMA 3               | FM-1 5                      | EDMA 8, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 78.0               | 7.65         | 2.62        |
| 78  | MAPB-1 10, METS-1 50 | EMA 11, PMA 3               | FM-1 4, PDI-1 4             | EDMA 8, TGD 5  | MA 5            | V-65             | 77.4               | 7.79         | 2.73        |

PeMA:ペンタメタクリレート、FM-1:2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、FM-2:2,2,3-トリフルオロプロピルメタクリレート、FM-3:1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロシメタクリレート、FA-1:2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、FA-2:2,2,3-トリフルオロプロピルアクリレート、PDI-1:ビス-2,2-トリフルオロエチルイタコンネート、PMI-1:2,2,2-トリフルオロイタコンネート、TGD-A:トリエチレンジリコールジメタクリレート、TMP:トリメチロールプロパントリメタクリレート、PETMA:ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、EDMA:エチレンジリコールジメタクリレート、TEGM-A:テトラエチレンジリコールモノアクリレート、Mo-MITA3:モノメチルイタコンネート、2HPMA:2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-VP:N-ビニル-2-ピロリドン、EGMA:エチレンジリコールモノメタクリレート、AA:アクリル酸。

表 5

| 実施例 | 各種オルガノシロキサン名称 <sup>※</sup><br>(重量部) | エステル1<br>(重量部) | エステル2<br>(重量部) | 架橋性単量体<br>(重量部) | 親水性単量体<br>MA(重量部) | 硬 度<br>Shore D | 親水性接触<br>角 (度) | 吸液透過<br>係 数 |
|-----|-------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|-------------|
| 79  | BiMAPPS-2 50, MAPS-1 10             | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 86.1           | 75.4           | 19.5        |
| 80  | BiMAPPS-2 10, MAPS-1 50             | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 83.2           | 75.4           | 14.7        |
| 81  | BiMAPPS-2 50, MAPS-2 10             | MMA 20, EMA 7  |                | TGD 5           | 8                 | 83.3           | 74.7           | 22.3        |
| 82  | BiMAPPS-4 50, MAPS-3 10             | MMA 20, CHMA 7 |                | TGD 5           | 8                 | 81.7           | 78.1           | 30.5        |
| 83  | BiMAPPS-2 50, MAPS-2 20             | MMA 10, CHMA 7 |                | TGD 5           | 8                 | 84.0           | 72.8           | 15.5        |
| 84  | TriMAPPS-2 45, MAPS-2 10            | EMA 25, PMA 7  |                | TGD 5           | 8                 | 84.3           | 71.3           | 20.9        |
| 85  | BiMAPPS-1 10, MAPS-1 10, METS-1 40  | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 85.9           | 81.1           | 18.5        |
| 86  | TriMAPPS-1 5, MAPS-2 5, METS-1 40   | MMA 27         |                | TGD 5           | 8                 | 81.8           | 78.9           | 24.7        |
| 87  | BiMAPPS-2 5, MAPS-3 5, METS-1 40    | MMA 25, CHMA 5 |                | TGD 5           | 8                 | 81.7           | 77.6           | 24.8        |
| 88  | TriMAPPS-2 5, MACPS-15, METS-3 40   | MMA 31         |                | TGD 5           | 8                 | 79.2           | 75.4           | 38.9        |
| 89  | BiMAPPS-2 5, MHPS-1 5, METS-1 40    | MMA 31         |                | TGD 5           | 8                 | 81.2           | 74.3           | 18.8        |
| 90  | BiMAPPS-1 50, MAPS-1 10,            | EMA 22         | FM-1 5         | TGD 5           | 8                 | 80.4           | 77.3           | 22.8        |
| 91  | BiMAPPS-2 5, MAPS-1 5, METS-1 40    | EMA 21         | FM-1 5, FM-2 5 | TGD 5           | 8                 | 83.7           | 83.2           | 18.2        |
| 92  | BiMAPPS-2 20, MAPS-1 20, METS-1 20  | EMA 22         | FM-1 5         | TGD 5           | 8                 | 84.5           | 79.5           | 14.0        |
| 93  | BiMAPPS-1 20, MAPS-1 20, METS-1 20  | MMA 24         | FM-1 5         | EDMA 4, TGD 4   | 3                 | 85.1           | 81.3           | 15.0        |
| 94  | BiMAPPS-2 5, MAPS-1 5, METS-1 40    | MMA 24         | FM-1 5         | EDMA 5, TEOD 5  | 5                 | 84.1           | 83.1           | 17.9        |
| 95  | BiMAPPS-2 5, MHPS-1 5, METS-1 40    | MMA 24         |                | EDMA 8, TGD 7   | 5                 | 85.0           | 77.2           | 17.0        |

※ BiMAPPS-1 : 1,5-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3,5,5-(ヘキサメチル)トリシロキサン

BiMAPPS-2 : 1,3-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,1,3,3-(テトラメチル)ジシロキサン

BiMAPPS-4 : 1,3-ビス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,3-(ジメチル)ジシロキサン

TriMAPPS-1 : トリス(メタクリロキシエトキシプロピルジメチルシロキシ)メチルシラン

TriMAPPS-2 : 1,3,5-トリス(メタクリロキシエトキシプロピル)-1,3,5,7-(テトラメチル)-7-(プロピル)シクロテトラシロキサン